Ueber

Abkömmlinge

der

Brenzschleimsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Paul Toennies

aus Magdeburg.

München

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1879.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Prof. A. Baeyer in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit, so wie bei meinen hiesigen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554610_0085

Von der Brenzschleimsäure und vom Furfurol leiten sich einige Verbindungen ab, welche ihrem chemischen Character nach eine besondere Klasse im System der organischen Chemie bilden.

Obwohl die Hauptrepräsentanten dieser Gruppe verhältnissmässig einfach zusammengesetzt und seit langer Zeit bekannt sind, ist es doch erst vor Kurzem gelungen ihre Constitution mit Sicherheit festzustellen.

Die zuerst entdeckte Substanz dieser Gruppe ist die Brenzschleimsäure, welche schon 1780 von Scheele unter den flüchtigen Destillationsproducten der trocknen Schleimsäure beobachtet, von ihm aber für Benzoësäure gehalten wurde.

Houton-Labillardière erkannte sie zuerst als eigenthümliche Verbindung und stellte zugleich ihre Zusammensetzung $C_5 H_4 O_3$ fest.

Lange Zeit konnte sie nur aus Schleimsäure gewonnen werden, bis Schulze ihre Darstellung aus dem Furfurol lehrte.

Dieses letztere wurde zuerst von Döbereiner[1]) beobachtet, später von Stenhouse[2]) einer ausführlichen

---

1) Annalen der Chemie und Pharm. 3,141.

2) Annalen der Chemie und Pharm. 35,301 u. 74,279.

Untersuchung unterworfen. Derselbe gab auch eine gute Methode seiner Gewinnung, nämlich Destillation von Kleie oder Sägespähnen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorzink.

Schulz gelang es durch Behandung von Furfurol mit Silberoxyd brenzschleimsaures Silber darzustellen und durch diese Reaction sowie durch die allgemeinen Aldehydreactionen das Furfurol als den Aldehyd der Brenzschleimsäure zu characterisiren.

Die ersten Versuche zur Erklärung der Natur der Brenzschleimsäure rühren von Schwanert[1]) her.

Derselbe hatte durch Destillation von schleimsauren Ammonium ein Derivat der Brenzschleimsäure das Carbopyrrolamid erhalten, aus dem er durch Verseifen mit Barytwasser die Carbopyrrolsäure $C_5 H_5 O_3 N$ darstellte, diese wiederum konnte er durch Erhitzen in Kohlensäure und Pyrrol $C_4 H_5 N$ zerlegen.

Er hielt diese Verbindungen für Amidokörper und stellte dafür die Constitutionsformeln auf: Pyrrol $= C_4 H_3 N H_2$, Carbopyrrolsäure $C_4 H_2 \cdot \begin{matrix} N H_2 \\ C O_2 \end{matrix} H$. Vergeblich versuchte er jedoch diese letztere durch Behandlung mit salpetriger Säure in die entsprechende Oxyverbindung überzuführen $C_4 H_2 \begin{matrix} HO \\ CO_2 \end{matrix} H$, welche die Zusammensetzung der Brenzschleimsäure besitzt. Limpricht[2]) und seine Schüler setzten die Untersuchung der Brenzschleimsäure weiter fort.

Bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Brenzschleimsäure erhielt Limpricht unter Kohlen-

1) Annalen der Chemie und Pharm. 114,63 u. 116,257.
2) Annalen der Chemie und Pharm. 165,278.

säureabspaltung einen Körper $C_4 H_4 O_3$, welchen er als den ersten Aldehyd der Fumarsäure betrachtete

als $\begin{matrix} CH & CO & H \\ \| & & \\ CH & CO_2 & H \end{matrix}$, weil er bei der Oxydation mit Silberoxyd Fumarsäure liefert. Diese Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_4H_3O \cdot CO_2H + 4\,Br + 2\,H_2O = C_4H_4O_3 + CO_2 + 4\,HBr.$$

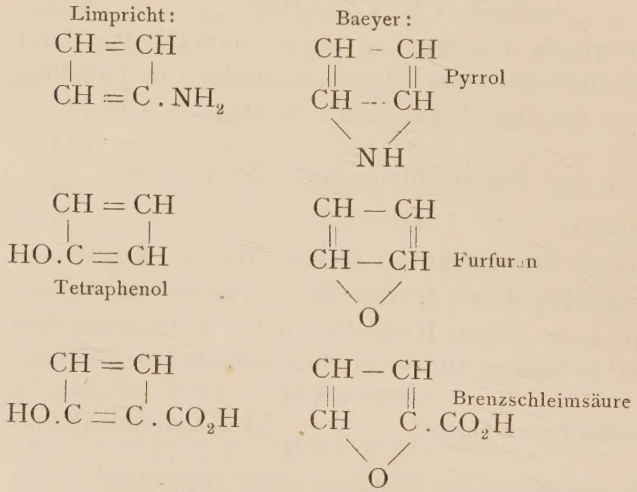
Hiernach erschien es wahrscheinlich dass zwei Kohlenstoffatome der Brenzschleimsäure in derselben Art wie in der Fumarsäure verbunden sind, dass also in der Brenzschleimsäure die Gruppe $\begin{matrix} CH — \\ \| \\ CH — \end{matrix}$ präexistirt.

Was die Constitution des Restes betrifft so glaubte Limpricht[1]) in der Beständigkeit der Brenzschleimsäure gegen Reductionsmittel hinreichen, den Grund zu finden um einen benzolähnlichen Kohlenwasserstoff das Tetrol $\begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ CH = CH \end{matrix}$ in der Brenzschleimsäure annehmen zu können, und wurde in dieser Ansicht noch mehr bestärkt, als Rhode fand, dass die Brenzschleimsäure in derselben Weise wie die aromatischen Carbonsäuren in Kohlensäure und einen Körper zerfällt, der Aehnlichkeit mit dem Benzol besitzt. Limpricht beging bei dieser Betrachtung indessen den Fehler, dass er, durch den Sauerstoffgehalt des Produktes verleitet, desselben mit einem Phenol verglich und es Tetraphenol nannte, während ausser dem niedrigen Siedepunkt auch alle chemischen

1) Berichte der deutschen chem Ges.

Eigenschaften des Tetraphenols gegen diese Ansicht sprechen, wie Baeyer[1]) ausgeführt hat.

Letzterer[2]) hatte bei Gelegenheit seiner Untersuchung über das Jndol auf eine andere Constitution des Pyrrols und des Tetraphenols geschlossen; die Verschiedenheit der Ansichten Baeyers und Limprichts[3]) ergiebt sich am Besten durch Vergleichung der von ihnen aufgestellten Formeln:



Für die Ansicht Baeyers sprach der Umstand, dass sich das Pyrrol durchaus nicht wie ein primäres Amin verhielt sondern eher wie eine Imidsubstanz, da Lubavin zeigte, dass Kalium ein Wasserstoffatom im Pyrrol ersetzt und selbst wieder durch Aethyl vertreten wird.

---

1) Berichte der deutschen chem. Ges. X,1361.
2) Berichte der deutschen chem. Ges. III, 517.
3) Berichte der deutschen chem. Ges.

Ausserdem war es auf keine Weise gelungen mit Säurechloriden, Phosphorchlorid, Jodwasserstoff u. s. w. auf die, von Limpricht angenommene, Hydroxylgruppe im Tetrolkern eine Einwirkung zu erzielen, so dass dessen Ansicht die Brenzschleimsäure sei eine Oxysäure, unbegründet erschien.[1])

Eine Reaction jedoch, welche einen directen Anfschluss über den chemischen Ort des dritten Sauerstoffatoms sowie der Carboxylgruppe in der Brenzschleimsäure hätte geben können, fehlte vollständig, da die Ueberführung der Brenzschleimsäure in die Fumarsäure einestheils wegen der oxydirenden Wirkung des wässrigen Broms, anderntheils wegen Abspaltung von Kohlensäure für diese Frage ohne Werth war.

Diese Schwierigkeit zu beseitigen gelang Baeyer erst, als er die Homologen der Brenzschleimsäure zum Ausgangspunkt seiner Untersuchungen machte. Diese Homologen erhält man aus dem Furfurol, welches sich wie Baeyer fand, mit fetten Säureanhydriden unter dem Einflusse des essigsauren Natrons in derselben Weise condensirt, wie die aromatischen Aldehyde, eine Reaction, welche bekanntlich von Perkin[2]) in seiner schönen Untersuchung „On the formation of coumarin etc." entdeckt und eingehend studirt worden ist.

Durch Erhitzen von Furfurol, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhielt Baeyer[3]) mit grösster Leichtigkeit Furfuracrylsäure nach der Gleichung:

---

1) Wichelhaus Annalen der Chemie und Pharm. 152, 273.

2) Journal of the chemical society 1877.

3) Berichte der deutschen chem. Ges. X, 355 u. 695.

$$C_4H_3O \cdot COH + (CH_3CO)_2O = C_4H_3O \cdot CH = CH\,CO_2H + CH_3CO_2H$$

Diese führte er durch Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in die Furfurpropionsäure: $C_4H_3O.CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ über, und von dieser homologen der Brenzschleimsäure ausgehend gelang ihm die glatte Sprengung des Tetrolrestes ohne Kohlensäureabspaltung und die Ueberführung von Brenzschleimsäurederivaten in Grenzverbindungen von gleichem Kohlenstoffgehalt, so dass nun ein sicherer Rückschluss auf die Constitution der Brenzschleimsäure selbst gezogen werden konnte.

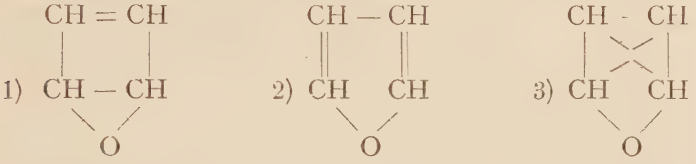
Es mag gestattet sein, die Ansicht Baeyers[1]) von der Constitution des Furfurans und der Brenzschleimsäure mit seinen Worten hier wiederzugeben:

„Was die Stellung des Sauerstoffs im Furfuran betrifft, so hat man zwar bisher keine einzige Reaction, welche darüber einen directen Aufschluss giebt, man kann indessen aus dem vorliegenden Material die möglichen Fälle auf eine geringe Zahl beschränken. Das Furfuran wird von Natrium nicht angegriffen, durch Natriumamalgam nicht reducirt, dagegen durch Säuren leicht verharzt und ebenso verhält sich das Furfurbutylen.

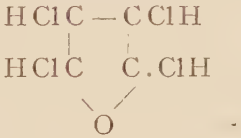
Es fallen hierdurch fort die Aldehyd-, Keton-, Alkohol- und gewöhnliche Aethergruppe, und es bleibt von bekannten Formen wohl nur die des Aethylenoxyds übrig. Möglicher Weise liegt hier aber noch eine andere unbekannte Form vor, z. B. die des Vinyläthers $CH_2 = CH \cdot O \cdot CH = CH_2$, denn wenn der Alkohol auch nicht existirt und sich in

1) Berichte der deutschen chem. Ges. X, 1361.

Aldehyd umlagert, so ist doch die Existenz des Aethers sehr gut möglich. Die erste Annahme führt zu der Formel 1), die zweite zu der Formel 2) welche auch in 3) umgewandelt werden kann.



Alle drei Formeln stimmen mit der Angabe Malagutis überein, dass der Brenzschleimsäureäther vier Atome Chlor zu binden vermag, und alle drei führen zu derselben Chlorverbindung.



Sucht man nun Thatsachen auf, welche geeignet sind, die Richtigkeit dieser Ansichten zu prüfen, so bietet sich zuerst die von Limpricht entdeckte Bildung von Fumarsäure bei der Oxydation der Brenzschleimsäure dar. Limpricht hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Brenzschleimsäure vier Atome verbraucht werden, indem CO_2 und ein Körger $C_4H_4O_3$ entsteht:

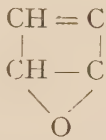
$$C_5H_4O_3 + 4Br + 2H_2O = C_4H_4O_3 + 4BrH + CO_2.$$

Beim Eindampfen der bromstoffhaltigen Mutterlauge erhielt er Fumarsäure, ebenso beim Behandeln der Substanz $C_4H_4O_3$ mit Silberoxyd.

Brenzschleimsäure giebt also bei der Spaltung Fumarsäure, diese Spaltung findet an der sauerstoffhaltigen Stelle statt, folglich ist diejenige Formel, welche am einfachsten ohne Verschiebung der Kohlen-

stoffatome diesen Vorgang erklärt, die unter 1) angeführte.

Nimmt man diese Formel für das Furfuran an, so bleibt noch die Stellung der Seitenkette zu ermitteln, da dieselbe, wie man leicht sieht, an zwei verschiedenen Orten eingefügt werden kann. Hierfür kann die Furfurpropionsäure die nöthigen Thatsachen liefern, da bei der Oxydation derselben die Seitenkette nicht abgespalten wird, wie es bei der Brenzschleimsäure der Fall ist. Furfurpropionsäure braucht 2 Atome Brom um in einen aldehydartigen Körper überzugehen, dieser wird durch 1 Ag_2O in eine Säure übergeführt. Nehmen wir nun an dass die Seitenkette an dem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome des Fursurans steht, so ergiebt sich folgende Formel für die Furfurpropionsäure:



$CH_2 . CH_2 . CO_2H.$

Zur Bildung der Aldehyds ist ein Sauerstoffatom erforderlich, das schon vorhandene bildet mit dem einen Kohlenstoffatom eine Aldehydgruppe, das hinzutretende giebt unter Sprengung der Kohlenstoffverbindung eine Ketongruppe, welche mit der Seitenkette verbunden bleibt und man bekommt danach als Formel des Aldehydes der Furonsäure den Ausdruck:

$$COH . CH = CH . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$$

der Aldehyd geht durch ein Sauerstoffatom in die Säure über:

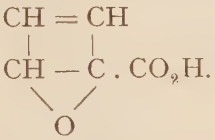
$$HO_2C . CH = CH . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$$

Die Furonsäure enthielte demnach eine wasserstoffärmere, der Fumarsäure entsprechende, und eine Ketongruppe.

Bei der Reduction würden daraus drei intermediäre Producte entstehen müssen, und als Endproduct normale Pimelinsäure:

$$CO_2H . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H.$$

Das letztere ist bewiesen, und da hierdurch die Stellung der Seitenkette bestimmt ist, so ergiebt sich als Formel der Brenzschleimsäure:"



Im Anschluss an seine Arbeit über die Ueberführung der Furfuracrylsäure in die Pimelinsäure veranlasste mich Herr Professor Baeyer zu einer Untersuchung über die Einwirkung der Buttersäure und Isobuttersäure auf Furfurol, deren Resultate hier folgen.

Furfurangelicasäure.

Ein Theil Furfurol, ein Theil wasserfreies buttersaures Natron und zwei Theile normales Buttersäureanhydrid wurden in einem Kolben mit aufgesetztem Glasrohr zwölf Stunden lang allmählig von 100—180° erhitzt. Die so gewonnene Masse löst sich leicht in warmer Sodalösung, aus welcher verdünnte Schwefelsäure noch braun gefärbte Furfurangelicasäure in reichlicher Menge ausscheidet. Nach dem Behandeln mit Thierkohle scheidet sich diese Substanz aus heissem Wasser in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus, welche bei 87°—88° C schmelzen.

Die Reaction verläuft in der gewöhnlichen Weise:

$$C_5H_3O \cdot COH + (C_3H_7CO)_2O = C_4H_3O \quad CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + C_3H_7 \, CO_2H$$

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	65,35	65,06
H	5,9	6

Die Furfurangelicasäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, schwer in Ligroin und kaltem Wasser.

Uebergiesst man sie mit verdünnter Chromsäurelösung so wird der Furfurolrest allmählig vollständig verbrannt und man erhält bei der Extraction mit Aether gewöhnliche Bernsteinsäure:

$$C_4H_3O \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 13O = 5CO_2 + CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2H_2O.$$

Erhitzt man die Mischung von Furfurol, Buttersäureanhydrid und essigsaurem Natron nicht allmählig sondern schnell auf 160—180°, so wird der grösste Theil der Furfurangelicasäure in statu nascendi zersetzt in Furfurbutylen und Kohlensäure:

$$C_4H_3O \cdot C_4H_6 \cdot CO_2H + C_4H_3O \cdot C_4H_7 + CO_2,$$

eine Reaction, welche die freie Säure selbst nicht zeigt. Natriumamalgam reducirt sie leicht zu

Furfurvaleriansäure.

$$C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H.$$

Diese bildet ein dickes, farbloses, in Wasser fast unlösliches Oel von unangenehmen Geruche, das für sich oder mit Wasserdämpfen unzersetzt überdestillirt werden kann. Beim Aufbewahren verschmiert sie sich allmählig vollständig ohne jedoch Sauerstoff aufzunehmen.

Das Silbersalz ist ein weisser, lichtbeständiger Niederschlag, welcher beim Glühen 39,15 Silber hinterliess, die Formel $C_9H_{11}O_3Ag$ verlangt 39,3% Silber.

Bei der Behandlung der Furfurvaleriansäure mit wässrigem Brom wird der Tetrolkern gesprengt, und diese Reaction verläuft genau in der von Baeyer, bei der Sprengung der Furfurpropionsäure mit wässrigem Brom, dargethanen Weise.

Wie schon erwähnt wurde, wurden bei der Einwirkung von wässrigem Brom auf Brenzschleimsäure vier Atome Brom verbraucht und es ensteht, unter Kohlensäureabspaltung, ein aldehydartiger Körper $C_4H_4O_3$, welcher bei der Oxydation Fumarsäure liefert.

„Vergleicht[1]) man nun die Formeln der Brenzschleimsäure und der Furfurvaleriansäure:

$C_4H_3O \cdot CO_2H$

$C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

so erscheint es wahrscheinlich, dass, wenn die Kohlensäureabspaltung bei der Brenzschleimsäure von der Zerstörung der Carboxylgruppe abhängt, bei der Furfurvaleriansäure keine Kohlensäure entwickelt werden würde, weil die Carboxylgruppe in derselben durch die Einschiebung der CH_2 gruppen fester gebunden ist. Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt und ferner gezeigt, dass die Kohlensäurebildung bei der Brenzschleimsäure nicht auf einer einfachen Abspaltung der Kohlensäure, sondern auf Oxydation der betreffenden Stelle beruht, da von der Furfurvaleriansäure nicht vier sondern nur zwei Atome Brom in der Kälte verbraucht werden.

Der sich dabei bildende Körper, der Aldehyd

1) Berichte der deutschen chem. Ges. X, 696.

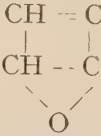
der unten beschriebenen Butyro-Furonsäure, verschmierte sich beim Stehen vollständig und wurde dashalb durch Oxydation mit einem Molecül Silberoxyd direct in die zugehörige Säure von der Form $C_9H_{12}O_5$ übergeführt. Hierdurch wird es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass dem Aldehyd die Formel $C_9H_{12}O_4$ zukommt, und dass demnach die Zersetzung der Brenzschleimsäure und der Furfurvaleriansäure durch folgende Beziehungen ausgedrückt werden:

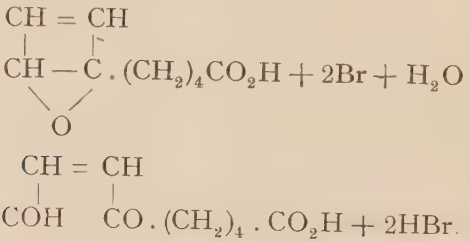
Aldehyd der Fumarsäure

$$C_5H_4O_3 + 4Br + 2H_2O = C_4H_4O_3 + CO_2 + 4HBr.$$

$$C_9H_{12}O_3 + 2Br + H_2O = C_9H_{12}O_4 + 2HBr.$$

Aldehyd der Butyro-Foronsäure

Adoptirt man für die Brenzschleimsäure die Formel  ; so kann man der Gleichung die Gestalt geben:



Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$

Die Darstellung dieser Säure aus der Furfurvaleriansäure erfordert einige Vorsicht.

1,5 bis 2 Grm der letzteren werden durch heftiges Schütteln in etwa 300 Grm Wasser vertheilt, und unter fortwährendem Schütteln die genaue abge-

wogene Menge Brom (ein Molekül) in Form von Bromwasser zugegeben.

Die Flüssigkeit wird sodann ohne Verzug in einen Kolben gegossen, in welchem sich frisch gefälltes Silberoxyd von sechs Molekülen Silbernitrat befindet, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_{12}O_3 + Br_2 + H_2O + 3Ag_2O =$$
$$C_9H_{10}O_5Ag_2 + 2AgBr + Ag_2 + 2H_2O$$

Der Kolben wird etwa 2 Stunden lang, unter öfterem Umschütteln, auf 35—40° C. erwärmt. Man erkennt das Ende der Reaction an eintretender Gelbfärbung; eine herausgenommene, mit Salzsäure versetzte und mit Aether extrahirte Probe krystallisirt nach dem Verdunsten des Aethers.

Man versezt nun mit einer genügenden Menge Salzsäure und extrahirt mehrmals mit Aether, nach dessen Verdunsten die Säure als gelbe krystallinische Masse zurückbleibt Durch scharfes Abpressen und Auswaschen mit kleinen Mengen Aethers wird sie fast farblos erhalten. Die Zusammensetzung ist $C_9H_{12}O_5$

0,2175 Grm gaben 0,431 CO_2 und 0,114 H_2O

	Berechnet	Gefunden
C	54	54
H	6	5,8

Die Säure ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmen Chloroform, wenig in Aether. Sie schmilzt bei 140—142° C unter vorheriger Erweichung.

Von Natriumamalgam wird sie leicht reducirt und wie aus ihrer Formel hervorgeht können dabei zwei Säuren entstehen nämlich:

1. $CO_2H—CH=CH \cdot CO \cdot (CH_2)_4CO_2H + H_2 =$
$CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO(CH_2)_4CO_2H$

2. $CO_2H . CH = CHCO . (CH_2)_4CO_2H + 2H_2 =$
$CO_2H\ CH_2 . CH_2\ CH . OH . (CH_2)_4CO_2H.$

Schliesslich würde durch Reduction der Alkoholgruppe normale Azelainsäure $CO_2H . (CH_2)_7CO_2H$ erhalten werden.

Behandelt man die Butyrofuronsäure 4 bis 5 Stunden lang mit Natriumamalgam und extrahirt die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit mit Aether, so erhält man beim Verdunsten desselben eine weiche undeutlich krystallinische Masse, welche zur weiteren Reinigung mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt wurde.

Hierbei schied sich ein unlösliches Silbersalz aus, das sorgfältig gewaschen wurde und beim Glühen 51,76% Silber hinterliess. Die Formel:

$CO_2Ag . CH_2 . CH_2 . CO . (CH_2)_4CO_2Ag$ verlangt 51,9% Silber.

In dem Waschwasser befand sich ein schon in kaltem Wasser leicht lösliches Silbersalz, das sich am Lichte schnell zersetzte. Demselben würde hiernach die in Gleichung 2. aufgestellte Formel zukommen, und seine Löslickeit durch die Anwesenheit der Alkoholgruppe bedingt sein. Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde dies Zwischenglied nicht weiter untersucht sondern direct zur völligen Reduction der Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ zur Azelainsäure geschritten.

Azelainsäure.

Zur Darstellung derselben werden 1 Grm Butyrofuronsäure mit 7—8 Grm Jodwasserstoffsäure, vom Siedepunkt 127° C., und ½ Grm rothem Phosphor 6 Stunden lang auf 195—200° C erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich starker Druck, der Inhalt wurde

mit schwefliger Säure enttärbt und mit kochendem Wasser aufgenommen, nach längerem Stehen krystallisirte die Azelainsäure in weissen Flocken aus, die aus Chloroform in feinen Nadeln anschossen.

Die Extraction mit Aether erwies sich als unpraktisch, man erhält die Säure dann in Gestalt einer braunen, schmierigen Masse, welche der Reinigung grosse Schwierigkeiten entgegenstellt.

Bei der Verbrennung wurden folgende Zahlen erhalten:

0,217 Grm gaben 0,455 CO_2 und 0,17 H_2O

	Berechnet	Gefunden
C	57,4	57,2
H	8,5	8,6

Die Säure schmilzt bei 117°—118° C und erstarrt nach dem Erkalten wieder. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und heissem Wasser.

Azelainsäure ist nunmehr auf vier verschiedene Arten erhalten worden Zuerst von Arppe[1]) durch Oxydation des Ricinusöles, sodann von Overbeck[2]) durch Oxydation der Stearolsäure, drittens von Kragt[3]) durch Oxydation der Undecolsäure und endlich in der oben ausgeführten Weise.

Die Azelainsäuren von Arppe, Overbeck und Krafft schmelzen bei 106°, sind also identisch und verchieden von der meinigen.

Da nun Baeyer aus der Furfuracrylsäure eine Pimelinsäure erhalten hat welche nach den Untersuchungen Schorlemmers die normale Säure ist, so scheint auch die von mir erhaltene Azelainsäure die normale

1) Annalen der Chemie und Pharm. 120, 228.
2) Annalen der Chemie und Pharm. 140, 66.
3) Berichte der deutschen chem. Ges. XI, 1414.

Säure zu sein und ihr die Constitutionsformel zuzukommen:

$CO_2H . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$

Furfurbutylen.

Isobuttersäureanhydrid verhält sich beim Erhitzen mit Furfurol und essigsaurem Natrium verschieden vom normalen Anhydrid, indem schon bei niederer Temperatur Kohlensäureabspaltung eintritt Diese Kohlensäureabspaltung ist schon von Perkin[1]) beobachtet und von ihm zur Darstellung einiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe benützt worden.

Die Reaction beginnt schon bei 70° C unter Entwicklung von Kohlensäure, bei gesteigerter Temperatur wird sie energischer, indem auch reichlichere Kohlensäureentwicklung stattfindet, bei 150° C. ist die Reaction in vier Stunden vollendet. In der braunen Masse findet sich nur eine geringe Menge einer krystallisirenden Säure, welche sich als Furfuracrylsäure erwies, dagegen ein Oel in reichlicher Quantität, das nach der Neutralisation mit Soda, mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	78,5	78,7
H	8,5	8,2

das Oel ist also Furfurbutylen und die Reaction verläuft nach dem Schema:

$$C_4H_3O . CHO + (C_3H_7CO)_2O = C_4H_3O . CH = CH . CH_2CH_3 + C_3H_7CO_2H + CO_2.$$

Das Furfurbutylen ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, das bei 53° C. siedet und einen eigen-

---

[1]) Journal of the chemical society April 1877.

thümlichen an Carabus sycophanta erinnernden Geruch besitzt. Es wird von Natrium nicht angegriffen, von Natriumamalgam nicht reducirt, von Alkalien nicht verändert, von Mineralsäuren verharzt.

Mit Brom giebt es ein Additionsproduct. Man giesst zu diesem Zwecke eine verdünnte Lösung des Furfurbutylens in trocknem Chloroform in eine sorgfältig gekühlte, concentrirte Lösung von trocknem Brom in Chloroform in kleinen Quantitäten, entbromt mit wässriger schwefliger Säure und überlässt das Chloroform der freiwilligen Verdunstung. Es hinterbleibt das Additionsproduct als ein farbloses Oel, das nicht weiter untersucht wurde, da bei der Behandlung mit alkoholischem Kali sowohl als mit Natriumamalgam Furfurbutylen regenerirt wurde. Interessanter ist das Verhalten des Furfurbutylens gegen salpetrige Säure. Versetzt man eine Eisessiglösung desselben mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natron so scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine gelbe krystallinische Masse aus, welche aus Aether unter Zusatz von Ligroin in prachtvollen Krystallen anschiesst.

Die Analyse zeigte dass es ein Additionsproduct von N_2O_3 zu Furfurbutylen war: $C_4H_3O . C_4H_7N_2 . O_3$

1. 0,2962 Grm gaben 0,5285 CO_2 und 0,1345 H_2O
2. 0,2845 Grm gaben bei 12,3° 36 CC. Stickstoff

	Gefunden	Berechnet
C	48,7	48,5
H	5	5
N	14,1	14,1

Der Körper schmilzt bei 89—91° unter Entwicklung rother Dämpfe. Trägt man ihn feingepulvert allmählig in eine Reductionsflüssigkeit von Zinn und

Salzsäure, so wird er aufgelöst und man erhält zwei Reductionsproducte:

1. Ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel, das aus der verdünnten Lösung mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. Dasselbe löst sich leicht in Wasser und verdünnten Säuren, geht aber schon mit den ersten Wasserdämpfen über und kann so leicht isolirt werden. Es siedet bei 186° C., ist schwerer als Wasser und besitzt die Zusammensetzung:

$$C_4H_3O \cdot C_4H_7 + O$$

0,344 Grm gaben 0,884 CO_2 und 0,2245 H_2O

	Gefunden	Berechnet
C	69,6	69,6
H	7,3	7,2

Die Versuche zur Erklärung der Natur dieses eigenthümlichen Körpers sind noch nicht abgeschlossen.

2 Man entfernt hierauf das Zinn aus der Reductionsflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und dampft die Lösung sehr vorsichtig auf dem Wasserbade ein Durch Ausziehen mit absoluten Alkohol trennt man sodann Chlorammonium von dem salzsauren Salze einer organischen Base.

Das salzsaure Salz krystallisirt prächtig und zeigte die Zusammensetzung:

$$C_4H_3O \cdot C_4H_7\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \cdot HCl$$

1. 0,1095 Grm gaben 0,2035 CO_2 und 0,0755 H_2O
2. 0,1543 Grm gaben bei 23,5° C und 717,5 mm. Barometerstand 11 CC Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
C	50,7	50,1
H	7,5	7,3
N	7,6	7,3

Das Platinsalz wird erhalten durch Erwärmen der concentrirten Lösungen des salzsauren Salzes und Platinchlorids. Es krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und hinterliess beim Glühen 27,5% Platin. Die Formel:

$(C_3H_3O \cdot C_4H_7{}^{OH}_{NH_2} \cdot HCl)_2 PtCl$ verlangt 27,4% Platin.

Aehnliche Additionsproducte von N_2O_3 wurden auch mit anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen[1]) erhalten, und gaben bei der Reduction Basen, welche an Stelle der N_2O_3 gruppe eine Amido- und eine Hydroxylgruppe enthalten. Hiernach scheint es dass das Salpetrigsäureanchydrid bei der Addition an den Butylenrest getreten ist und dabei sich in eine Nitroso- und eine Salpetrigsäureäthergruppe gespalten hat, da erstere bei der Reduction in die Amido-, letztere in die Alkoholgruppe verwandelt wird.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Baeyer habe ich ferner die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure bei Ausschluss von Wasser untersucht. In dieser Hinsicht lag bisher nur ein Versuch von Malaguti[2]) vor, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimsäureäther das Tetrachlorid desselben dargestellt hat. Es stellte sich hierbei heraus dass Brom sich zu dem Aether in derselben Weise hinzuaddirt, dass es aber nicht nöthig ist zur

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI, 1511.

2) Annalen der Chemie und Pharm. 25, 279.

Bildung des Tetrabromids den Aether anzuwenden, indem auch die freie Brenzschleimsäure Brom in derselben Weise fixirt.

Brenzschleimsäureäthertetrabromid.

Setzt man Brenzschleimsäureäther bei gewönlicher Temperatur der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen aus, so schmilzt er unter Erwärmung, indem sich etwas von secundären Zersetzungen herührender Bromwasserstoff entwickelt. Nach zwölfstündiger Einwirkung wird Brom in kleinen Portionen in die dickflüssige Masse eingetragen, bis dieselbe roth gefärbt erscheint, und dann das überschüssige Brom mit wässriger schwefliger Säure entfernt. Die nach 10 bis 14 Tagen im Exsiccator krystallinisch erstarrte Substanz wird scharf abgepresst und aus Chloroform unkrystallisirt, woraus sie sich in farblosen Krystallaggregaten abscheidet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung: $C_5H_3O_3Br_4C_2H_5$.

1) 0,592 Grm gaben 0,404 CO_2 und 0,088 H_2O
2) 0,2495 Grm gaben 0,407 Ag Br.

	Gefunden	Berechnet
C	18,6	18,3
H	1,6	1,7
Br	66,9	69,6

Der Körper ist also das Tetrabromid des Brenzschleimsäureäthers. Er schmilzt bei 46—48° C und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoffsäuredämpfen. Ebenso wie bei dieser Zersetzung erscheint das Brom auch Reductionsmitteln gegenüber nur locker gebunden, indem dadurch in der leichtesten Weise

Brenzschleimsäureäther regenerirt wird. Von Bromwasser wird das Tetrabromid nicht zersetzt.

Brenzschleimsäuretetrabromid.

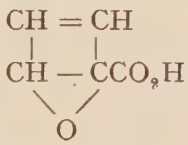
Brenzschleimsäure, der Einwirkung von trocknen Bromdämpfen ausgesetzt, schwillt beträchtlich an und verwandelt sich in eine poröse gelbliche Masse. Es findet bei der Einwirkung stets eine geringe Bromwasserstoffentwicklung, von secundärer Zersetzung herrührend, statt. Die Einwirkung ist in fünf bis sechs Tagen beendet. Das Product wird zur Entfernung des freien Broms an der Luft geschüttelt und in wasserfreien Aether gelöst. Ligroin fällt dann zuerst eine geringe Menge Unreinigkeiten aus, später das Tetrabromid selbst, das bei langsamem Verdunsten der Lösung in gut ausgebildeten farblosen Krystallen erhalten wird.

Dieselben zeigen die Zusammensetzung des Brenzschleimsäuretetrabromids: $C_5H_4O_3Br_4$

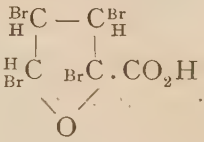
1. 0,57 Grm gaben 0,295 CO_2 und 0,087 H_2O
2. 0,1915 Grm gaben 0,1 CO_2 und 0,0205 H_2O
3. 0,121 Grm gaben 0,212 Ag Br.

	Gefunden		Berechnet
C	14,1	14,2	14,0
H	1,5	1,2	0,9
Br	74,6		74,4

Legt man für die Brenzschleimsäure die Formel



zu Grunde, so erhält man für das Tetrabromid folgenden Ausdruck:



Das Tetrabromid ist leicht löslich in Aether und Alkohol, wird aber beim Kochen von letzterem zersetzt, es ist schwer löslich in Chloroform und Ligroin. Es schmilzt bei 159—160° C unter Zersetzung, es entweichen Brom und Bromwasserstoff und eine neue Säure sublimirt in schönen Nadeln, die aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden können. Dieselben schmelzen bei 180° C unter Zersetzung und zeigen die Zusammensetzung:

gefunden: C 28,7 H 1,5 Br 40,8.

Wegen ihrer geringen Menge wurde dieselbe nicht weiter untersucht.

Wie bei dem Aether, so schlugen auch bei dem Brenzschleimsäuretetrabromide die Versuche eine reducirte Brenzschleimsäure zu erhalten fehl. Reductionsmittel bewirhen Rückbildung von Brenzschleimsäure.

Von heissem Wasser wird das Tetrabromid hettig zersetzt unter Entwickelung von Kohlensäure und Abspaltung von Bromwasserstoff, dieselbe Reaction vollzieht sich in der Kälte in etwa zwei Tagen. Man übergiesst die Säure mit der dreissigfachen Menge Wassers vcn 50° C, die Auflösung erfolgt in einigen Minuten, und extrahirt die klare Lösung mehrmals mit Aether, den man der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Es hinterbleibt ein hellgelber Spruch, der nach

längerem Stehen im Exsiccator an einem kühlen Orte krystallinisch erstarrt. Die scharf abgepresste Masse wird aus Chloroform oder Aether unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt und so in farblosen Krystallen erhalten, welche die Zusammensetzung $C_4H_2O_2Br_2$ zeigen. Die Versuche zur Erklärung der Natur dieses Körpers sind noch nicht abgeschlossen. Er schmilzt bei 86° unter heftiger Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen.

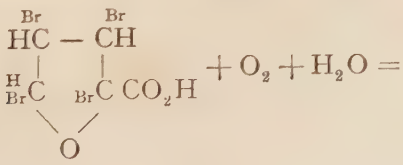
Durch Oxydation wird das Brenzschleimsäuretetrabromid in Dibrombernsteinsäure übergeführt. Man übergiesst es zu diesem Zweck mit verdünnter Chromsäurelösung und lässt es bei gewöhnlicher Temperatur etwa zwei Tage stehen, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Aether entzieht der klaren Lösung eine neue krystallisirende Säure, während zugleich eine geringe Menge eines nach Bromal riechenden Syrups, jedenfalls durch secundäre Zersetzung entstanden, auftritt.

Nach der Theorie müsste sich hierbei normale Dibrombernsteinsäure bilden, was Analyse und Studium der Eigenschaften auch bestätigten.

0,206 Grm gaben 0,1375 CO_2 und 0,0315 H_2O
0,147 Grm gaben 0,154 Ag Br und 0,025 Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4O_4Br_2$
C	18,2	17,9
H	1,7	1,4
Br	57,7	58

Die Reaction geht also folgendermassen vor sich:



$$CO_2 + 2\,HBr + \begin{matrix} Br & Br \\ HC & - & CH \\ | & & | \\ CO_2H & & CO_2H \end{matrix}$$

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge wird das Tetrabromid der Brenzschleimsäure in Dibrombrenzschleimsäure verwandelt.

Dibrombrenzschleimsäure.

Zum Zweck ihrer Darstellung löst man das Tetrabromid in Aether und setzt die erforderliche Menge alkoholischen Kalis in kleinen Portionen unter möglichster Abkühlung hinzu. Durch Ligroin fällt man das gebildete Kalisalz möglichst aus, saugt es mit der Bunsenschen Pumpr ab und zersetzt die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Säure fällt als braungefärbter krystallinischer Niederschlag aus, der durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, farblos erhalten wird.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung

$$C_5H_2Br_2O_3$$

0,482 Grm gaben 0,395 CO_2 und 0,04 H_2O
0,1175 Grm gaben 0,142 Ag Br und 0,012 Ag

	Gefunden	Berechnet
C	22,3	22,2
H	0,9	0,8
Br	59,1	59,3

Die Dibrombrenzschleimsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und heissem Wasser, wenig in Ligroin und kaltem Wasser.

Von Natriumamalgam wird die Säure wieder in Brenzschleimsäure übergeführt, wonach es scheint

dass sie dieselbe Structur wie die Brenzschleimsäure besitzt.

Uebergiesst man die Dibrombrenzschleimsäure mit Bromwasser, so löst sie sich langsam unter Kohlensäureentwicklung auf. Es scheidet sich eine geringe Menge eines öligen Aldehydes ab, der nicht weiter untersucht ist. Aus der klaren Lösung extrahirt Aether einen farblosen Sprup, welcher nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator krystallisirt. Die erhaltene Substanz wurde aus Aether unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt, woraus sie in sternförmig gruppirten Nadeln anschoss, die sich unter Winkeln von 60° kreuzten.

Durch die Analyse erwies sie sich als der Aldehyd der Mukobromsäure $C_4H_2Br_2O_2$

0,172 Grm gaben 0,127 CO_2 und 0,017 H_2O
0,158 Grm gaben 0,2185 Ag Br und 0,016 Ag

	Berechnet	Gefunden
C	1,98	20,1
H	0,8	1,1
Br	66,1	66

Der Aldehyd schmilzt bei 88° und löst sich leicht in Aether, Wasser, Chloroform. Beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Chromsäurelösung wird er in Mukrobromsäure übergeführt, welche sich als identisch erwies mit Mukobromsäure die direct aus Brenzschleimsäure und wässrigem Brom erhalten war. Beide Präparate schmolzen nebeneinander bei 120° C, ebenso bestätigte eine Analyse die Zusammensetzung $C_4H_2Br_2O_3$

0,227 Grm gaben 0,157 CO_2 und 0,014 H_2O
0,13 Grm gaben 0,1725 Ag Br und 0,01 Ag

	Berechnet	Gefunden
C	18,6	18,9
H	0,8	0,7
Br	62	62,2

Man erhält Mukobromsäure direct aus der Dibrombrenzschleimsäure wenn man Bromwasser in die siedende wässrige Lösung derselben giesst bis die Bromfärbung nicht mehr verschwindet. Bei der Extraction mit Aether erhält man die berechnete Menge Mukobromsäure. Während also bei der Bildung des Aldehydes nur ein Molecül Brom verbraucht wird, wird in der Wärme zur Bildung der Säure noch ein zweites Molecül Brom zur Oxydation verwandt, entsprechend den Gleichungen:

$C_5H_2O_3Br_2 + Br_2 + H_2O = C_4H_2Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$

und

$C_4H_2Br_2O_2 + Br_2 + H_2O = C_4H_2Br_2O_3 + 2HBr.$

Die Bildung der Dibrombrenzschleimsäure aus dem Tetrabromide, so wie ihre Ueberführung in Brenzschleimsäure durch nascirenden Wasserstoff zeigen dass sie die Bromatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen enthält, ein Schuss der willkommene Bestättigung gefunden hat durch die Untersuchung des Herrn Hill[1]) über die Mucobrom- und Mucochlorsäure.

Die Constitution der Dibrombrenzschleimsäure wird erst klar gelegt werden durch die Kenntniss von der Constitution der Mucobromsäure.

---

1) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XII, 655.